



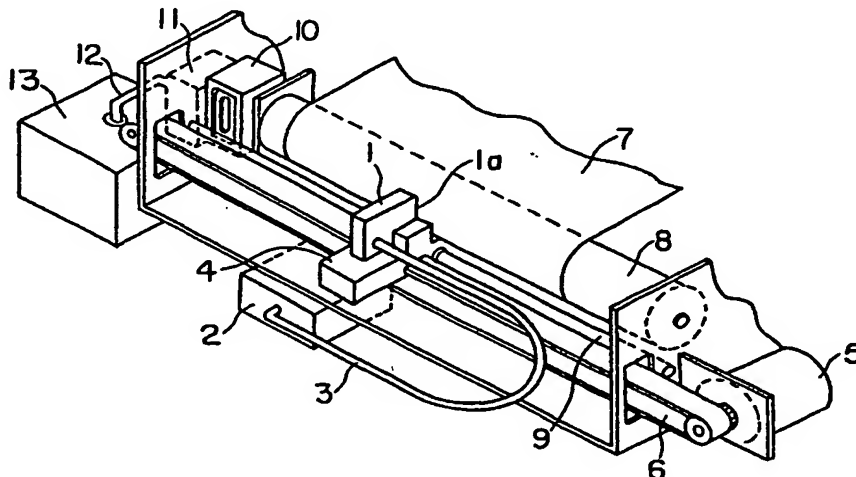
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B41M 5/00, C09D 11/02, 11/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/30398</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月16日(16.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00091</p> <p>(22) 国際出願日 1998年1月13日(13.01.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/5019 1997年1月14日(14.01.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加藤真一(KATO, Shinichi)[JP/JP] 竹本清彦(TAKEMOTO, Kiyohiko)[JP/JP] 〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: INK JET RECORDING METHOD USING TWO SOLUTIONS

(54)発明の名称 二液を用いたインクジェット記録方法



(57) Abstract

An ink jet recording method for printing by causing a reaction solution containing a reaction agent and an ink composition to adhere to a recording medium, wherein the weight of the ink composition allowed to adhere to a recording medium per dot is greater than the weight of the reaction solution. This method can accomplish pixels (e.g. dots) having an excellent image quality, particularly an excellent roundness, by controlling the surface tension of each of the two solutions and their adhesion quantities to the recording medium. The surface tension  $\gamma_1$  (mN/m) of the reaction solution, the surface tension  $\gamma_2$  (mN/m) of the ink composition and  $M = (\text{weight of reaction solution adhering per dot on recording medium})/(\text{weight of ink composition adhering per dot of recording medium})$  satisfy the following relationships: when  $\gamma_1 < 35$  and  $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ ,  $M$ : 30 to 90 %; when  $\gamma_1 > 35$  and  $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ ,  $M$ : 40 to 90 %; when  $\gamma_1 \leq 35$  and  $\gamma_2 < 40$ ,  $M$ : 20 to 80 %; and when  $\gamma_1 > 35$  and  $\gamma_2 < 40$ ,  $M$ : 50 to 90 %.

(57) 要約

記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量が反応液の重量よりも大きいものとされた方法が開示されている。さらに、この方法においては、二液のそれぞれの表面張力と、二液の記録媒体への付着量とを制御することで良好な画像品質、とりわけ良好な真円度を有する画素（例えば、ドット）が実現できる。反応液の表面張力 $\gamma_1$  (mN/m)、インク組成物の表面張力 $\gamma_2$  (mN/m)、および $M = (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着される反応液の重量}) / (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量})$ とが、

$\gamma_1 \leq 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ は30%以上90%以下、  
 $\gamma_1 > 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ は40%以上90%以下、  
 $\gamma_1 \leq 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は20%以上80%以下、そして  
 $\gamma_1 > 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は50%以上90%以下とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	MC	モナコ	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドバ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガナ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BB	バハマ	GM	ガンビア	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	NL	オランダ	VN	ベトナム
CF	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YW	ミャンマー
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CC	クウェート	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
CY	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
CZ	チェコ	LR	リベリア	SK	スロバキア		
DE	ドイツ	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		
DK	デンマーク						
EE	エストニア						

## 明 細 書

## 二液を用いたインクジェット記録方法

## [発 明 の 背 景]

発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に関し、詳しくは記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料とから不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

また、浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を少なくとも含んでなるカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用する方法が提案されている（特開平6-106735号公報）。すなわち、塩を含んだ第一の液とインク組成物との二液とを印字するイン

クジェット記録方法が提案されている。この方法によれば、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるとされている。

また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法がいくつか提案されている（例えば、特開平３－２４０５５７号公報、特開平３－２４０５５８号公報）。

また、特開昭６４－６３１８５号公報では、染料を不溶化する無色のインクをインクジェット記録ヘッドによって記録紙上に付着させる技術が提案されている。この公報記載の方法では、上記無色のインクのドット径を画像用インクのドット径よりも大きく形成している。これによって、画像用インクと無色インクとの付着場所がずれた場合でも所望の特性を満足できるとしている。さらに、特開平８－５２８６８号公報では、特開昭６４－６３１８５号公報に記載の方法を改善した方法が提案されており、より優れた画像を形成出来るとされている。

また、本発明者らの一部は、二液を用いたインクジェット記録方法における、顔料と、樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドとを少なくとも含んでなるインク組成物の利用を提案している（特開平９－２０７４２４号）。

### [発 明 の 概 要]

本発明者らは、今般、二液を用いたインクジェット記録方法において、二液の付着量が画像品質に大きな影響を与えるものであることを見出した。特に、二液のそれぞれの表面張力と、二液の記録媒体への付着量とを制御することで良好な画像品質、とりわけ良好な真円度を有する画素（例えば、ドット）が実現できるとの知見を得た。

従って、本発明は二液を印字するインクジェット記録方法において、良好な画像が実現できる方法の提供をその目的としている。

そして、本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応剤を含ん

でなる反応液と、インク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、前記記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量を反応液の重量よりも大きいものとする方法である。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

図2は、記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

図3は、図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印字された印字領域である。

図4は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられる記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

図5は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

図6は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては印字後の記録媒体を加熱するヒーターを備えてなる。

## [発明の具体的説明]

インクジェット記録方法

本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印字する工程を含んでなるものである。そして、本発明による方法においては、記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量を反応液の重量よりも大きいものとする。

本発明によるインクジェット記録方法は、色濃度の高い、にじみ、ムラの少ない印字を実現し、さらに、カラー画像においては異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。また、本発明においては、反応液をインク組成物の量と等量またはそれ以上の量付着させる場合と比較して、記録媒体に付着される反応液とインク組成物との総量を小さくできる。その結果、印刷物の紙シワを抑制することが可能であるという利点も享受することができる。

本発明の好ましい態様によれば、さらに反応液およびインク組成物の表面張力の制御を合わせて行い、反応液の表面張力 $\gamma_1$  (mN/m)、前記インク組成物の表面張力 $\gamma_2$  (mN/m)、および $M = (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着される反応液の重量}) / (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量})$ とを以下の関係を満たすように制御する。すなわち、：

- (1)  $\gamma_1 \leq 35$  かつ  $40 \leq \gamma_2 \leq 55$  であるとき、 $M$ が30%以上90%以下、好ましくは40%以上70%以下、
- (2)  $\gamma_1 > 35$  かつ  $40 \leq \gamma_2 \leq 55$  であるとき、 $M$ が40%以上90%以下、好ましくは50%以上70%以下、
- (3)  $\gamma_1 \leq 35$  かつ  $\gamma_2 < 40$  であるとき、 $M$ が20%以上80%以下、好ましくは30%以上60%以下、そして
- (4)  $\gamma_1 > 35$  かつ  $\gamma_2 < 40$  であるとき、 $M$ が50%以上90%以下、好ま

しくは60%以上80%以下

とする。この本発明の好ましい態様によれば、良好な真円度を有する画素（例えば、ドット）が実現できるとの利点を得られる。具体的には、インク組成物によって形成されるドットの真円度を $4\pi S/L^2$ （ここで、 $S$ はドット面積であり、 $L$ はドットの周長である）と定義したとき、真円度が0.9以上、より好ましくは0.95～1.0の範囲にある極めて良好な画素を形成することが出来る。

本発明によるインクジェット記録方法において、反応液とインク組成物とを記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよい。すなわち、反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印字した後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれであってもよい。本発明の好ましい態様によれば、記録媒体に反応液をインク組成物が付着される場所にのみ選択的に付着させた直後に、インク組成物を付着させる方法が好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、反応液中の反応剤は多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体であるのが好ましい。

また、本発明の別の好ましい態様によれば、インク組成物は顔料を着色剤とするものであるのが好ましい。また別の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドとを含んでなるのが好ましい。そして、最も好ましくはインク組成物は、顔料と、樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドとを含んでなる。

### 反応液

本発明において用いられる反応液は、インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる。凝集物は反応剤と、主としてインク組成物中の着色剤成分とが反応して形成されるものと考えられる。更に後記するように本発明にあっ

ては樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドを含むことができ、本発明の好ましい態様によれば、反応剤はこの樹脂エマルジョンおよび無機酸化物コロイドの溶解および／または分散状態を崩壊させるものであるのが好ましい。

本発明において用いられる反応剤は、上記性質を有するものであれば限定されないが、好ましいその具体例としては、多価金属塩、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体が挙げられる。

反応剤としての多価金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶な塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ などの二価金属イオン $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ などがあげられる。とりわけ、 $\text{Ca}^{2+}$ または $\text{Mg}^{2+}$ より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量％程度であり、より好ましくは5～25重量％程度である。

本発明の好ましい態様においては、多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものであるのが好ましい。

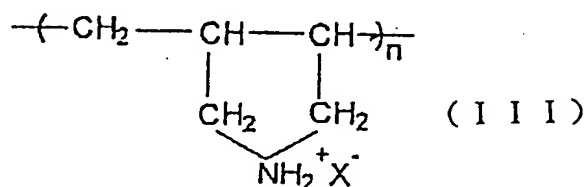
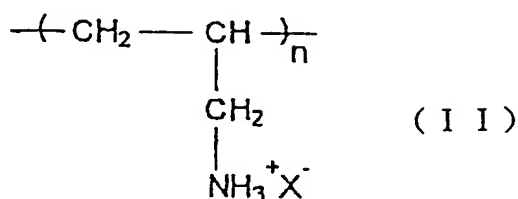
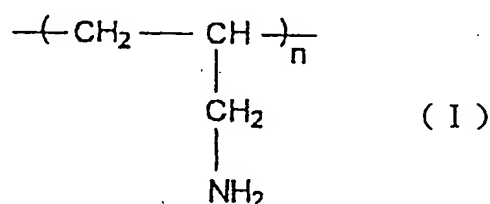
ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪酸モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換され

ていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフト酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

また、反応剤としてのポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、下記の式(I)、式(II)、および式(III)が挙げられる。



(式中、X<sup>-</sup>は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、磷酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することでも

きる。

これらポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体の含有量は、インク組成物の0.5～10重量%であることが好ましい。

本発明による反応液の表面張力は、浸透剤の添加によって制御されてよい。本発明において利用可能な浸透剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

本発明の好ましい態様によれば、反応液の粘度は1.5 mPa・s以上10 mPa・s以下の範囲とされるのが好ましく、より好ましくは2.0 mPa・s以上6.0 mPa・s以下の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は、多価金属塩に加えて、ポリオールを含んでなる。ここで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01 mmHg以下であるものであり、かつその添加量は多価金属塩に対して重量比で1以上、好ましくは1.0～5.0とされる。さらに本発明の好ましい態様によれば、このポリオールの反応液に対する添加量は10重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは10～30重量%程度である。

ポリオールの好ましい具体例としては、多価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。さらに、ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リ

ボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。

これらポリオールは単独で添加されても、二以上の混合物として添加されてよい。二以上の混合物として添加される場合、その添加量は、合計として多価金属塩に対して重量比で1以上とされる。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、このましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでなる。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアル

コール、iso-イソプロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール、などがあげられる。特に一価のアルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶媒の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、反応液はpH調整のためにトリエタノールアミンを含んでなる。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は、0～2.0重量程度が好ましい。

また、この反応液は、後記のインク組成物の項で記載したカラー着色剤を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとされてもよい。

### インク組成物

本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、前記した反応剤と反応して凝集物を形成するものであるのが好ましい。また、着色剤は染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用される各種染料を使用することができる。

また、顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例え

ば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。

インクへの顔料の添加量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなる。ここで、樹脂エマルジョンとは連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とと

もに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレンーアクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1~5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤の好ましい例としては、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール(オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465および485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製))を用いることも可能である。

また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号公報などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-10002、E-5002(スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、

大日本インキ化学工業株式会社製) ボンコート5454 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製) SAE-1014 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200 (アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

樹脂エマルジョンは、反応剤、特に多価金属イオンまたはポリアリルアミンもしくはポリアリルアミンの誘導体との相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50~250℃、好ましくは60~200℃のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が $10^{11}$ ~ $10^{12}$ ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度(MFT)のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

また、これらの樹脂は、軟化または融解温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロ

ロブレン共重合体、フッ素樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレンーアクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセター、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニルーアクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジネステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 $\alpha$ -オレフィンー無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に用いられるインク組成物は、無機酸化物コロイドを含んでなる。無機酸化物コロイドの好ましい例としては、コロイダルシリカ、アルミナコロイドが挙げられる。これらは、一般的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の超微粒子を水または有機溶媒中に分散したコロイド溶液である。市販されている無機酸化物コロイドとしては、分散媒が水、メタノール、2-プロパノール、*n*-プロパノール、キシレンなどであり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の粒子の粒径が5~100 nmであるものが一般的である。また、無機酸化物コロイド溶液のpHは中性領域ではなく酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、インク組成物に添加する場合には、無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

インク組成物中の無機酸化物コロイドの添加量は、0.1~15重量%となるように添加するのが好ましく、二種以上の添加も可能である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでなるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩）アルギン酸有機塩（例えば、トリエタノールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01～1重量%程度であり、より好ましくは0.05～0.5重量%程度である。

アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する多価金属塩が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール、などがあげられる。特に一価のアルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5～40重量%程度が好ましく、より好ましくは2～20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶媒剤の添加量はインクの0.5～10重量%程度が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数をあらわす）で表わされる）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチール、ソルビットなどがあげられる。

これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適当である。

本発明において用いられるインク組成物の表面張力の制御は浸透剤の添加によ

って行われてよい。利用可能な浸透剤の具体例としては、上記反応液に用いられる浸透剤と同様のものが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物の粘度は $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲とされるのが好ましく、より好ましくは $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $6.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲である。

その他、必要に応じて、pH調製剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

### インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下図面を用いて説明する。

図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられる。

記録ヘッド1はキャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、2

3、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、すでに反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域32を形成する。

また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルをすべて横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、および45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

さらに反応液とインク組成物の表面張力を調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印字がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。

図5の態様において、記録ヘッド1 aおよび1 bは、インクタンク2 aおよび2 bと一体化されてなる。記録ヘッド1 aまたは1 bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1 aとインクタンク2 aおよび記録ヘッド1 aおよびインクタンク2 bは、キャリッジ4上をともに移動する。

さらに印字がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図6に示す。図6は、ヒータ14を設けた点以外は図1にしめたものと同様なものである。このヒータ14は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射し、または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せず加熱するものであってもよい。

### [実 施 例]

以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下の反応液およびインク組成物を常法に従い調製した。すなわち、反応液は、下記成分を混合して調製した。また、インク組成物は、着色剤成分を分散剤成分とともに分散した後に、他の成分を加え混合し、一定以上の大きさの不溶成分を濾過して調製した。

#### 反応液1

硝酸マグネシウム・六水和物	25wt%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10wt%
グリセリン	10wt%
イオン交換水	残量

反応液2

ポリアリルアミン	3 w t %
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10 w t %
グリセリン	15 w t %
イオン交換水	残量

反応液3

Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・六水和物	25 w t %
TEGmBE	5 w t %
グリセリン	2 w t %
イオン交換水	残量

インク1

カーボンブラックMA7	5 w t %
-------------	---------

## 液媒体

スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩	1. 5 w t %
-----------------------	------------

(分子量7000、樹脂成分38 w t % : 分散剤)

アルマテックスZ116	5 w t %
-------------	---------

(三井東圧化学(株)、樹脂エマルジョン、樹脂成分50%)

スノーテックスS	1. 5 w t %
----------	------------

(日産化学製、コロイダルシリカSiO<sub>2</sub>含有量30 w t %)

マルチトール	3. 5 w t %
--------	------------

グリセリン	10 w t %
-------	----------

2-ピロリドン	2 w t %
---------	---------

イオン交換水	残量
--------	----

インク2

カーボンブラックRaven1080	5 w t %
-------------------	---------

## 液媒体

スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38wt%：分散剤)	1. 5wt%
アルマテックスZ116 (三井東圧化学(株)製、樹脂エマルジョン、樹脂成分50%)	3wt%
マルチトール	7wt%
グリセリン	10wt%
2-ピロリドン	2wt%
イオン交換水	残量

インク3

カーボンブラックMA7	5wt%
-------------	------

## 液媒体

スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38wt%：分散剤)	1. 5wt%
スノーテックスS (日産化学製、コロイダルシリカSiO <sub>2</sub> 含有量30wt%)	1. 5wt%
マルチトール	3. 5wt%
グリセリン	10wt%
2-ピロリドン	2wt%
イオン交換水	残量

インク4

カーボンブラックMA7	5wt%
-------------	------

## 液媒体

スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38wt%：分散剤)	1. 5wt%
--	---------

ボンコート5454	5 w t %
(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、 樹脂成分45%)	
アルマテックスZ116	3 w t %
(三井東圧化学(株)製、樹脂エマルジョン、樹脂成分50%)	
マルチトール	7 w t %
グリセリン	10 w t %
2-ピロリドン	2 w t %
ネオコールSW	0.8 w t %
(第一工業製薬(株)製、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル ナトリウム塩)	
イオン交換水	残量

以上の反応液およびインク組成物の表面張力と粘度は以下のとおりであった。

第1表 インクおよび反応液の表面張力と粘度

	表面張力 (mN/m)	粘度 (mPa・s、20℃)
反応液1	35	4.2
反応液2	33	4.0
反応液3	41	2.8
インク1	52	4.4
インク2	48	4.1
インク3	44	4.0
インク4	38	4.1

印字評価試験

インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、Xerox 4024 3R 721（ゼロックス株式会社製）およびXerox R（ゼロックス株式会社製、再製紙）の2紙に印刷を行った。印刷は、反応液を100% dutyで印刷した後、インク組成物によりドットを印刷した。

ここで、記録媒体に付着される反応液およびインク組成物の量は、下記の表に記載の通りとした。

また、インク組成物によって形成されるドットの真円度を $4\pi S/L^2$ （ここで、Sはドット面積であり、Lはドットの周長である）と定義した。そして、形成されたドットの10個について真円度を測定し、その平均値を求めた。その値を次のように評価した。

評価A：両紙において0.95～1.0

評価B：両紙において0.9以上の場合。

評価C：いずれかまたは両紙において0.9～0.8。

評価NG：いずれかまたは両紙において0.8未満。

とした。

以上の結果は、下記の表に示される通りであった。

第 2 表

反応液量(ng)／ インク重量(ng)	10/40	12/40	16/40	24/40	36/40	40/40
M (%)	25	30	40	60	90	100
反応液1／インク1	C	B	A	A	B	C
反応液1／インク2	C	B	A	A	B	C
反応液1／インク3	C	B	A	A	B	C
反応液2／インク1	C	B	A	A	B	C
反応液2／インク2	C	B	A	A	B	C
反応液2／インク3	C	B	A	A	B	C

第 3 表

反応液量(ng)／ インク重量(ng)	10/40	16/40	20/40	28/40	36/40	40/40
M (%)	25	40	50	70	90	100
反応液3／インク1	C	B	A	A	B	C
反応液3／インク2	C	B	A	A	B	C
反応液3／インク3	C	B	A	A	B	C

第 4 表

反応液量(ng)／ インク重量(ng)	4/40	6/40	12/40	24/40	32/40	40/40
M (%)	10	20	30	60	80	100
反応液1／インク4	C	B	A	A	B	C
反応液2／インク4	C	B	A	A	B	C

第 5 表

反応液量(ng)／ インク重量(ng)	12/40	20/40	24/40	32/40	36/40	40/40
M (%)	30	50	60	80	90	100
反応液 3／インク 4	C	B	A	A	B	C

## 請 求 の 範 囲

1. 記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、

前記記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量が反応液の重量よりも大きいものとされた、インクジェット記録方法。

2. 前記反応液の表面張力 $\gamma_1$  (mN/m)、前記インク組成物の表面張力 $\gamma_2$  (mN/m)、および $M = (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着される反応液の重量}) / (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量})$ とが、  
 $\gamma_1 \leq 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ は30%以上90%以下であり、  
 $\gamma_1 > 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ は40%以上90%以下であり、  
 $\gamma_1 \leq 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は20%以上80%以下であり、そして

$\gamma_1 > 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は50%以上90%以下である、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

3. 前記反応液の表面張力 $\gamma_1$  (mN/m)、前記インク組成物の表面張力 $\gamma_2$  (mN/m)、および $M = (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着される反応液の重量}) / (\text{記録媒体上の1ドットあたりに付着されるインク組成物の重量})$ とが、  
 $\gamma_1 \leq 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ が40%以上70%以下であり、  
 $\gamma_1 > 35$ かつ $40 \leq \gamma_2 \leq 55$ であるとき、 $M$ が50%以上70%以下であり、  
 $\gamma_1 \leq 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は30%以上60%以下であり、そして

$\gamma_1 > 35$ かつ $\gamma_2 < 40$ であるとき、 $M$ は60%以上80%以下である、請求

項2に記載のインクジェット記録方法。

4. 前記反応液および前記インク組成物の20℃における粘度が1.5 mPa・s以上10 mPa・s以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

5. 前記反応剤が前記インク組成物と接触して凝集物を生成するものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

6. 前記反応剤が多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

7. 前記インク組成物が顔料を着色剤とするものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

8. 前記インク組成物が樹脂エマルジョンおよび／または無機酸化物コロイドとを含んでなるものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

9. 前記無機酸化物コロイドがコロイダルシリカである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

10. 請求項1～9のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法によって記録が行われた、記録媒体。

1 / 4

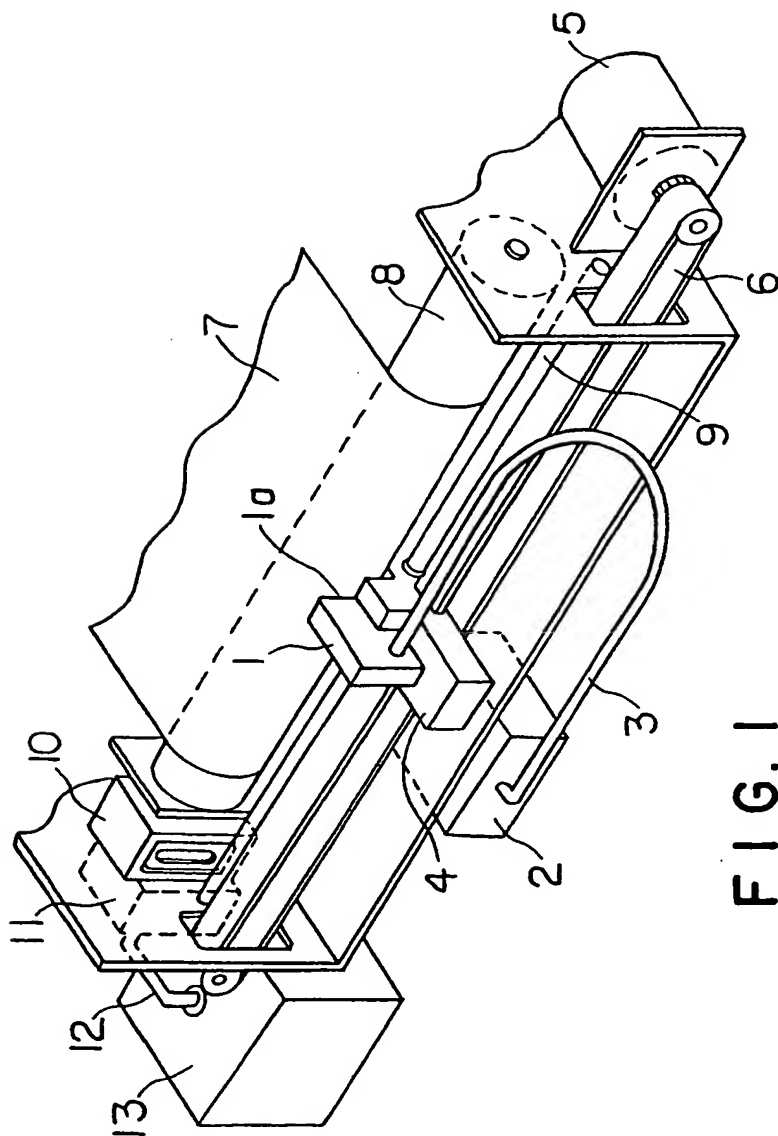


FIG. 1

2/4

FIG. 2

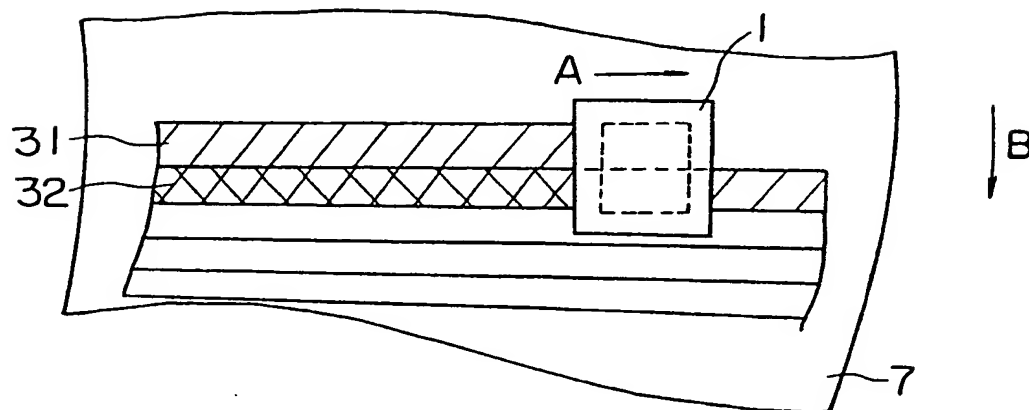
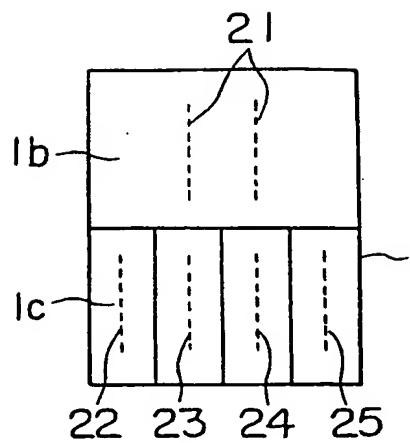


FIG. 3

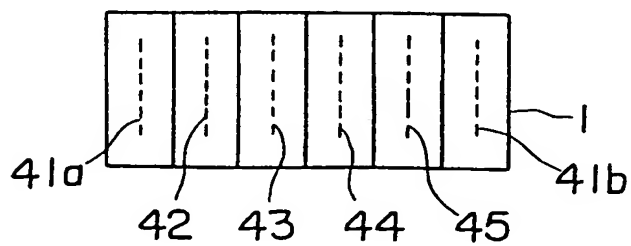


FIG. 4

3 / 4

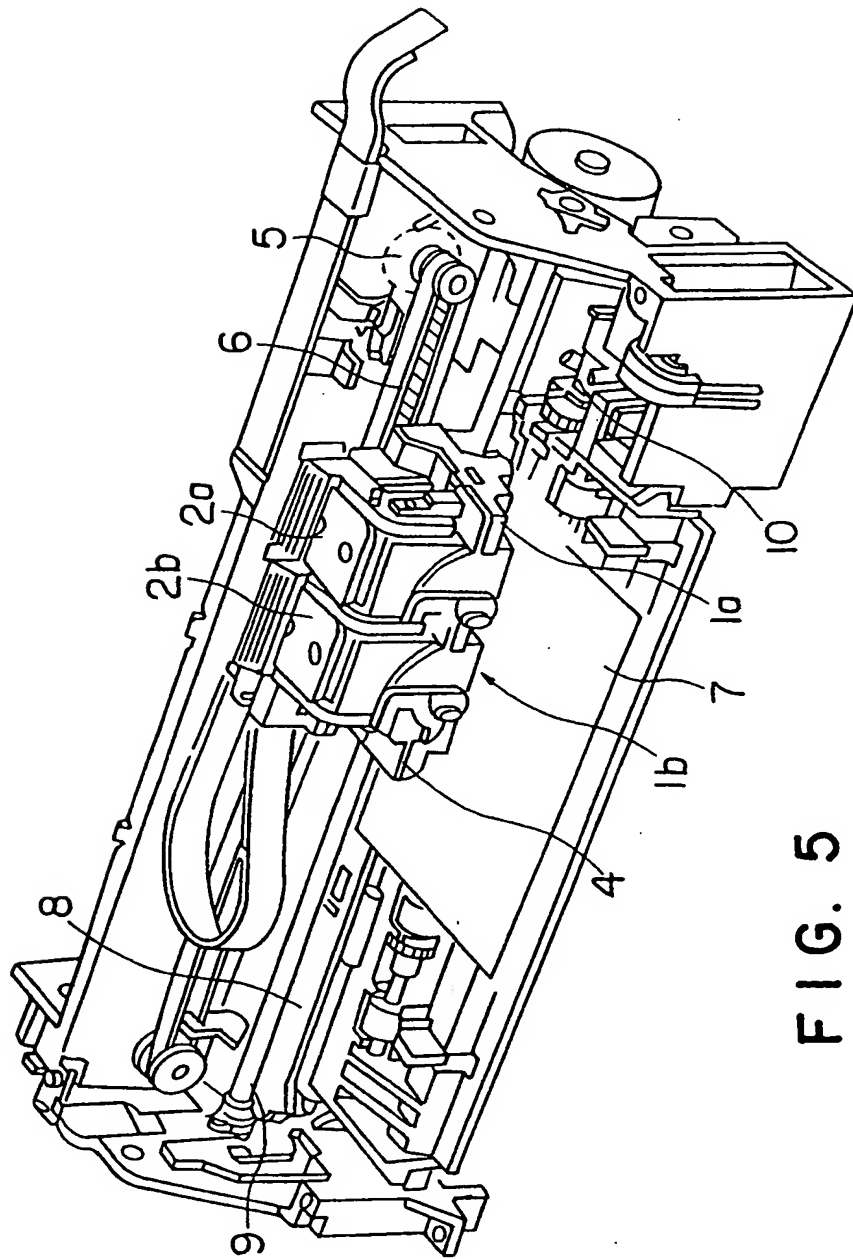


FIG. 5

4 / 4

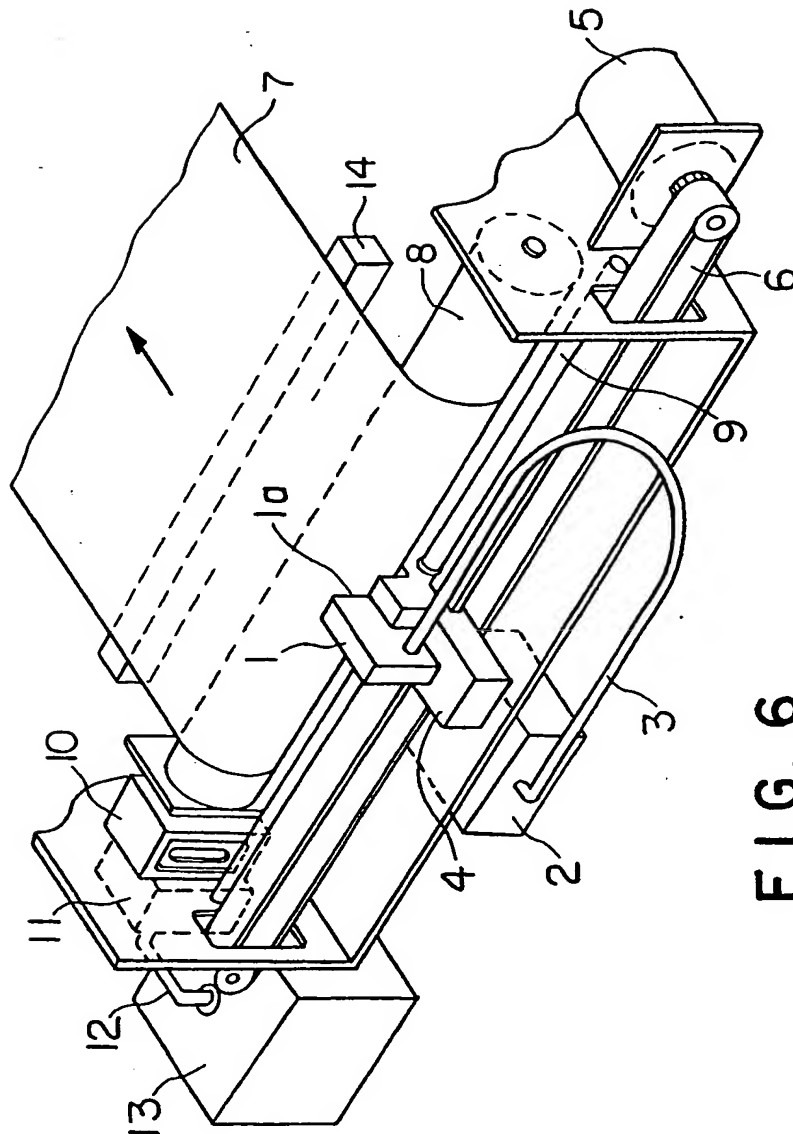


FIG. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00091

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> B41M5/00, C09D11/02, 11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> B41M5/00, C09D11/02, 11/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1998	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1992	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 8-20720, A (Canon Inc.), January 23, 1996 (23. 01. 96), Claims 1 to 12 ; Par. Nos. [0007], [0008], [0023] to [0037], [0057] to [0081], [0074] (Family: none)	1, 5, 7, 6, 10 8, 9 2-4
Y	JP, 5-202328, A (Hewlett-Packard Co.), August 10, 1993 (10. 08. 93), Claim 1 & EP, 534634, A1	6
Y	JP, 3-240557, A (Seiko Epson Corp.), October 25, 1991 (25. 10. 91), Claims ; page 2, lower left column, line 11 to page 3, lower left column, line 12 (Family: none)	8
Y	JP, 7-196966, A (Canon Inc.), August 1, 1995 (01. 08. 95), Claims 1, 11 ; Par. No. [0079] & EP, 656406, A2	8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
 March 27, 1998 (27. 03. 98)

 Date of mailing of the international search report  
 April 14, 1998 (14. 04. 98)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	JP, 9-207424, A (Seiko Epson Corp.), August 12, 1997 (12. 08. 97), Claims 1 to 11 (Family: none)	2-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> B41M5/00, C09D11/02, 11/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> B41M5/00, C09D11/02, 11/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1998年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1992年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-20720, A (キャノン株式会社), 23. 1月. 1996 (23. 01. 96), 請求項1-請求項12, 段落番号	1, 5, 7, 6, 10
Y	【0007】, 【0008】, 【0023】-【0037】 【00	8, 9
A	57】-【0081】, 【0074】 (ファミリーなし)	2-4
Y	JP, 5-202328, A (ヒューレット・パカード・カンパニー), 10. 8月. 1993 (10. 08. 93), 請求項1 & EP, 534634, A1	6
Y	JP, 3-240557, A (セイコーエプソン株式会社), 25. 10月. 1991 (25. 10. 91), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第11行~第3頁左下欄第12行 (ファミリーなし)	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 03. 98

国際調査報告の発送日

14.04.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 由木 印

2H

7416

電話番号 03-3581-1101 内線 3232

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-196966, A (キャノン株式会社), 1. 8月. 1995 (01. 08. 95), 請求項1, 請求項11, 段落番号【0079】& E P, 656406, A2	8, 9
T	J P, 9-207424, A (セイコーエプソン株式会社), 1. 2. 8月. 1997 (12. 08. 97), 請求項1-請求項11 (ファミリーなし)	2-4,